

BEMERKUNGEN ÜBER DIE ÄNDERUNGEN DER LICHTABSORPTION EINIGER CHINONE

Von E. HORVÁTH und E. TOMBÁCZ

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 1. September 1958.)

Die Absorptionsspektren der Lösungen von p-Benzochinon, 1,4-Naphthochinon, 9,10-Anthrachinon und 5,12-Tetracenchinon wurden untersucht. Das Absorptionsspektrum des p-Chinons wies im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet beträchtliche Änderungen auf, die einem »zeitlichen« Gleichgewicht zwischen chinoidalen und hydrochinoidalen Formen entsprechen. Bei dem 9,10-Anthrachinon wurden ähnliche Änderungen nur in saurigen Lösungen gefunden.

§ 1. Die Absorptionsspektren der Chinone wurden schon vielseitig geprüft, die Durchmusterung der Literaturangaben zeigt aber, daß die Verfasser die Möglichkeit einer — kurz und knapp gesagt — „zeitlichen“ Veränderung, die jedoch durch thermische und Lichtbestrahlung erzielte Effekte bedingt ist, nur in auffallend wenigen Fällen erwähnen. Obwohl KLINGER und seine Mitarbeiter, CIAMICIAN, CIAMICIAN und SILBER noch am Ende des vorigen Jahrhunderts die Änderungen einiger Chinone unter Sonnenlichtbestrahlung bemerkt hatten [1], wurden diese Untersuchungen bis 1929 nicht weitergeführt. LEIGHTON und FORBES [2] hatten schon den Einfluß der monochromatischen Bestrahlung untersucht. In den letzten Jahren wurden einige ähnliche Untersuchungen durchgeführt, die sich mit thermischen bzw. mit Lichtbestrahlung erzielten Effekten beschäftigten [3]. PAOLONI und MARINI BETTOLO [4] hatten die Absorptionsspektren mehrerer Chinonverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln unter Sonnenlichtbestrahlung aufgenommen.

§ 2. Es schien von Interesse zu sein, die bisherigen Ergebnisse mit einigen weiteren Angaben zu ergänzen, um die zur Verfügung stehende Vorstellung über die erwähnte Erscheinung zu erweitern.

Fig. 1 zeigt die Zeitabhängigkeit des Absorptionsspektrums von p-Benzochinon in Hexan. Die Lösungen wurden unter normalen Laboratoriumsverhältnissen gehalten, sie waren mit gestreutem Sonnenlicht bestrahlt, und die Temperatur betrug etwa 20° C. Wie die Fig. 1 erkennen läßt, erhöht sich die Extinktion der Carbonylbanden bei 440 und 280 m μ , während diese sich bei 240 m μ in gewissem Maße vermindert. Auffallend ist, daß sich die Bande bei 440 m μ allmählich verwischt (Kurven 1—5). Die Bande bei 280 m μ , die sich mit der Zeit — wie schon erwähnt — erhöht, verschiebt sich gleichzeitig nach den längeren Wellen und zeigt die Tendenz, sich der Lage der Hydrochinonbande (Kurve 7) bei 300 m μ zu nähern. Die Annahme liegt nahe,

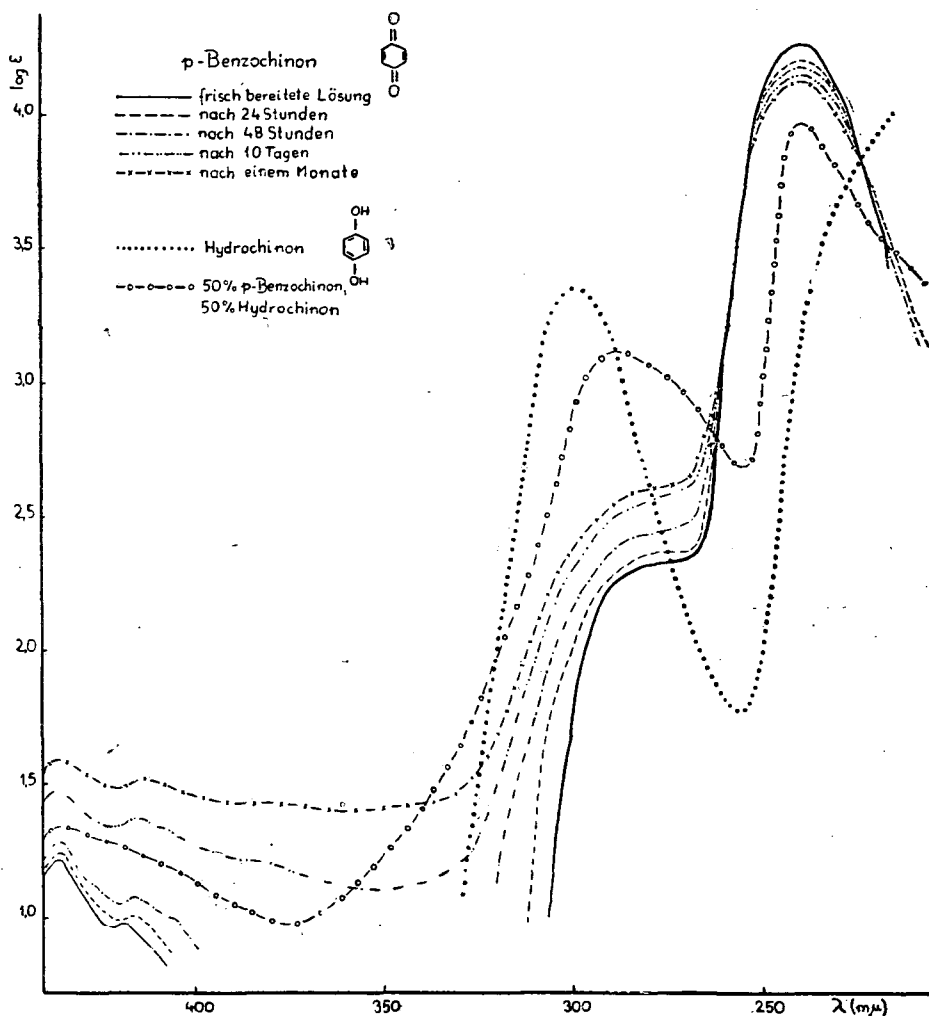


Fig. 1

daß die Änderung des p-Chinons unter Bestrahlung mit gestreutem Lichte in einer Verwandlung von p-Chinon in Hydrochinon besteht. Die Kurve 6, die das Absorptionsspektrum einer Mischung von p-Chinon- und Hydrochinon-Lösungen darstellt, scheint diese Annahme zu bestärken. Die gleichen Untersuchungen wurden unter denselben Verhältnissen auch mit wässrigen Lösungen durchgeführt; die Ergebnisse hatten keine besonderen Eigenheiten aufgewiesen. Es wurden ähnliche, aber größere Änderungen gefunden.

Wenn die p-Chinon-Lösungen der unmittelbaren Bestrahlung einer Hg-Lampe unterworfen sind, findet eine auffallende Änderung statt, die aber keine

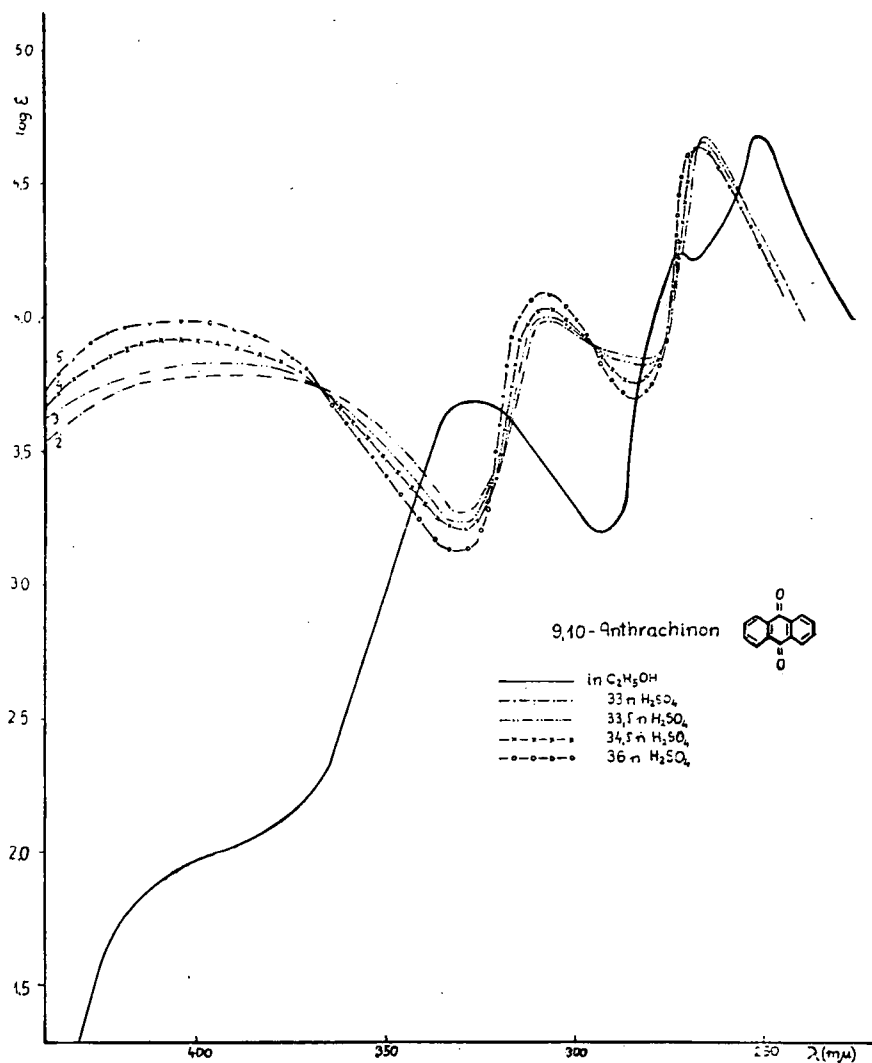


Fig. 2

zeitliche Beständigkeit zeigt. Nach der Bestrahlung nimmt die Extinktion bei einer gegebenen Wellenlänge mit der Zeit ab, bis sie einen Endwert erreicht, der aber größer ist als der Extinktionswert der nicht bestrahlten Lösungen. Möglicherweise verwandelt sich p-Chinon unter der intensiven Bestrahlung in erheblichen Mengen in Hydrochinon, im Dunkeln entsteht aber ein neues Gleichgewicht, welches eine kleinere, restliche Hydrochinonkonzentration charakterisiert.

Bei den Absorptionsspektren der übrigen Verbindungen, nämlich 1,4-Naphthochinon, 9,10-Anthrachinon und 5,12-Tetracenchinon wurden mit der

Zeit keine bemerkbaren Änderungen wahrgenommen. Diese höheren Chinone, wie es im Falle des 9,10-Antrachinons bemerkt wurde, zeigen aber in schwefelsäurigen Lösungen ein Verhalten, das sich in einem, von der Säurekonzentration abhängigen Gleichgewicht von chinoidaler und hydrochinoidaler Struktur äußert. Die Fig. 2 stellt die entsprechenden Absorptionskurven dar. Mit der Säurekonzentration läßt sich eine bathochromische und auxochromische Verschiebung der Chinonbanden bei 400 und 307 m μ bemerken, das Auftreten der isobestischen Punkte weist zweifellos auf das erwähnte Gleichgewicht hin.

§ 3. Die Absorptionskurven wurden mit einem Beckman DU-Spektralphotometer bei 20° C gemessen. Die Lösungsmittel wurden in üblicher Weise für spektroskopische Zwecke gereinigt. Tetracenchinon wurde aus Tetracen durch Oxidation mit Chromsäure in Eisessig hergestellt und durch Kristallisation gereinigt. Die übrigen Verbindungen waren p. a. Handelsprodukte, die durch Sublimation und Kristallisation gereinigt wurden. Um die Reinheit der Verbindungen zu kontrollieren, wurden die Absorptionskurven mit den in der Literatur angegebenen Spektren verglichen.

* * *

An dieser Stelle sei Herrn Professor Á. Kiss für das Interesse an diesen Untersuchungen und die Konsultationen herzlicher Dank ausgesprochen.

Literatur

- [1] Klinger, H. und Mitarbeiter: Chem. Ber. 19, 1862 (1886); 24, 1340 (1891.).
Ciamician, G.: Gazz. Chim. Ital. 16, 111 (1886).
Ciamician, G., P. Silber: Chem. Ber. 34, 1530 (1901); 35, 3592 (1902).
- [2] Leighton, P., G. Forbes: J. Am. Chem. Soc. 51, 3549 (1929).
- [3] Braude, E. A., R. Linstead und Mitarbeiter: J. Chem. Soc. 3544, 3548, 3566, 3569 (1954).
Fieser, L., M. Ardao: J. Am. Chem. Soc. 78, 744 (1956).
- [4] Paoloni, L., G. B. Marini-Bettolo: Gazz. Chim. Ital. 87, 395 (1957).